

Bibliographic Information

Thermoplastic mixtures of a polycarbonate with ABS and other terpolymers. Grabowski, Thomas S. (Borg-Warner Corp.). Ger. Offen. (1970), 34 pp. CODEN: GWXXBX DE 1810993 19700618 Patent written in German.
Application: DE 68-1810993 19681126. CAN 73:67236 AN 1970:467236 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 1810993	A	19700618	DE 1968-1810993	19681126
DE 1810993	B2	19761021		
DE 1810993	C3	19770623		

Priority Application

DE 1968-1810993	19681126
-----------------	----------

Abstract

Thermoplastic mixts., with improved phys. properties, were prepd. by blending a 15:50:35 acrylonitrile (I)-butadiene-styrene (II) graft terpolymers and a 33:7:60 I-II- α -methylstyrene terpolymer with a polycarbonate. The polycarbonate was prepd. by treating phosgene with bisphenol A.

51

Int. Cl.:

C 08 f

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 41/08

10

11

Offenlegungsschrift 1810 993

21

Aktenzeichen: P 18 10 993.8

22

Anmeldetag: 26. November 1968

43

Offenlegungstag: 18. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Thermoplastische Mischungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Borg-Warner Corp., Chicago, Ill. (V. St. A.)

Vertreter: Negendank, Dr.-Ing. H.: Hauck, Dipl.-Ing. H.; Schmitz, Dipl.-Phys. W.;
Patentanwälte, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Grabowski, Thomas Stanley, Vienna, W. Va. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

1810993

ORIGINAL INSPECTED

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT: HAMBURG 36 · NEUER WALL 11

TEL. 367428 UND 364115

TELEGR. NEGEDAPATENT HAMBURG

MÜNCHEN 15 · MOZARTSTR. 23

TEL. 5880586

TELEGR. NEGEDAPATENT MÜNCHEN

Borg-Warner Corporation
200 South Michigan Avenue
CHICAGO, Illinois 60604 (USA)

HAMBURG den 25. November 1968

Thermoplastische Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Mischungen, auch Blends genannt, von Polycarbonaten mit ABS-Pfropfpolymerisaten und Copolymerisaten.

Es ist bereits eine ganze Reihe von ABS-Pfropfpolymerisaten hergestellt worden, wie z. B. in der USA-Patentschrift 3 238 275 beschrieben. Es sind auch schon Pfropfpolymerisatmischungen oder Blends hergestellt worden, z. B. eine Mischung von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfpolymerisat mit α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymerisat, wie die USA-Patentschrift 3 010 936 offenbart. Diese Mischungen haben sich für die verschiedensten Einsatzzwecke als geeignet erwiesen. Sie sind jedoch etwas flexibel und haben nicht genügende Kerbschlagzähigkeit, um Metallteile zu ersetzen, wie es erforderlich ist, wenn ein thermoplastisches Material anstelle einer metallischen Komponente eingesetzt wird, wie z. B. in Autoteilen. Man hat auch schon Pfropfpolymerisat-Blends,

009825/1888

z. B. bestehend aus ABS-Pfropfpolymerisat und Polycarbonat hergestellt, um zu einer thermoplastischen Mischung mit guten chemischen und physikalischen Eigenschaften zu kommen. Diese Blends sind in der USA-Patentschrift 3 130 177 beschrieben; das ABS-Pfropfpolymerisat ist hierbei im wesentlichen durch Polymerisation von Acrylnitril und Styrol in Gegenwart eines vorpolymerisierten Polybutadienlatex erhalten. Die physikalischen Eigenschaften der Mischungen dieses ABS-Pfropfpolymerisates mit Polycarbonat sind für eine Vielzahl von Einsatzzwecken außerordentlich günstig. Einen Nachteil haben sie jedoch mindestens aufzuweisen. Er besteht darin, daß Hitzeverformungstemperatur, Schlagzähigkeit und Härte nicht hoch genug sind, um sie in vielen Einsatzzwecken als Metallerersatz zu verwenden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine thermoplastische Mischung zu schaffen, welche die Eigenschaften besitzt, die erforderlich sind, um das Material anstelle von Metall einzusetzen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine thermoplastische Mischung, besteht aus (A) etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% eines Pfropfpolymerisates, erhalten durch Polymerisation von 40 bis 90 Gew.-% einer Mischung, bestehend aus (1) mindestens einem monovinylaromatischen Kohlenwasser-

stoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluolen und α -Methylvinyltoluolen und Mischungen davon und (2) mindestens einem Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril und Acrylsäureestern in Gegenwart von etwa 10 bis etwa 60 Gew.-% eines Homopolymerisates eines Diens mit konjugierter Doppelbindung oder eines Copolymerisates eines Diens mit konjugierter Doppelbindung und einem Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus monovinylaromatischen Kohlenwasserstoffen, Acrylsäureestern, Acrylnitril und substituierten Acrylsäuren, (B) etwa 80 bis etwa 10 Gew.-% eines Copolymerisates, erhalten durch Copolymerisation von (1) etwa 10 bis 40 Gew.-% eines Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril und Acrylsäureestern mit (2) etwa 90 bis 60 Gew.-% monovinylaromatischem Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluolen, α -Methylvinyltoluolen und Mischungen davon und (C) etwa 10 bis etwa 80 Gew.-% Polycarbonat.

Die vorliegende Erfindung schafft also ein Blend von einem Pfropfpolymerisat, einem Copolymerisat und einem Polycarbonat. Das Pfropfpolymerisat ist hergestellt durch Polymerisierung eines Diens mit konjugierter Doppelbindung,

wie Polybutadien oder einem Butadien-Copolymerisat, wie Butadien-Styrol-Polymerisat und anschließendem Polymerisieren von Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril, Acrylsäureestern oder substituiertem Acrylsäureester in Gegenwart des vorpolymerisierten Latex. Das Copolymerisat ist vorzugsweise Acrylnitril, das mit einem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff, wie *o*-Methylstyrol, das eine kleine Menge Styrol enthält, erhalten wurde.

Das Polycarbonat ist vorzugsweise aus Bisphenol-A, das mit Phosgen umgesetzt ist, hergestellt; es ist chemisch zu bezeichnen mit Polycarbonat von 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-Propan.

Die Erfindung ist eine Mischung oder ein Blend, worin die Kombination von Pfropfpolymerisat, Copolymerisat und Polycarbonat eine Kombination von Eigenschaften schafft, die nicht zu erwarten und theoretisch aus den einzelnen Komponenten nicht voraussagbar war.

Das Pfropfpolymerisat: In den letzten Jahren ist es allgemein üblich geworden, polymere Produkte durch die sog. Pfropfcopolymerisationstechnik herzustellen. Der Ausdruck "Pfropf-Copolymerisation" wird angewandt, um ein Verfahren zu kennzeichnen, bei welchem ein polymerisierbares Monomer *s* oder ein Mischung von polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart eines Polymerisat *s*

oder Copolymerisat s unter Polymerisationsbedingungen umgesetzt wird. "Ein Pfropfcopolymerisat ist ein Polymerisat, dessen Moleküle aus zwei oder mehreren polymeren Teilen unterschiedlicher Zusammensetzung, chemisch miteinander verbunden, bestehen. Ein Pfropfcopolymerisat kann z. B. durch Polymerisation eines gegebenen Monomeren oder einer Gruppe von Monomeren mit nachfolgender Polymerisation eines anderen Monomeren auf das Produkt der ersten Polymerisation hergestellt werden". (Es wird auf Journal of Polymer Science, Vol. 8, Seite 260, 1952 verwiesen).

Die Pfropfpolymerisate, die zur Herstellung der Blends dieser Erfindung geeignet sind, können hergestellt werden, indem man unter Polymerisationsbedingungen eine Mischung von einem Acrylnitril oder substituiertem Acrylnitril oder Acrylsäureester oder substituiertem Acrylsäureester und einem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Acrylnitril und Styrol, mit einem Polybutadien-Latex oder Butadien-Copolymerisat-Latex, wie Butadien-Styrol-, Butadien-Acrylnitril-Latex, usw. einwirken läßt.

In der Mischung macht der aufzupfropfende Monomeranteil etwa 40 bis 90 Gew.-% Acrylnitril + Styrol und das Polybutadien oder Butadien-Copolymerisat etwa 60 bis 10 Gew.-% (bezogen auf Feststoffgehalt) aus. Der Anteil der

Acrylnitrilkomponent am Pfropfpolymerisat beträgt 3 bis 30 Gew.-% (bezogen auf die drei Komponenten Acrylnitril + Styrol + Polybutadien oder Butadien-Copolymerisat), der des Styrols 25 bis 90 Gew.-% und der des Polybutadiens bzw. Butadiencopolymerisats entsprechend 10 bis 60 Gew.-%.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden nachstehend zwei Beispiele gebracht, in denen die Herstellung von zwei Pfropfpolymerisaten beschrieben werden, welche für die Herstellung der neuen Mischungen gemäß dieser Erfindung geeignet sind.

ANMERKUNGEN I

	X	Y
Polybutadien-Inter, Polybutadien-äquivalent	30,0	50,0
Acrylnitril	25,0	15,0
Styrol	45,0	35,0
Cumolhydroperoxyd	0,75	0,75
Na-Salz von hydriertem disproportioniertem Colophonium	2,0	1,85
Na-Pyrophosphat	0,5	0,5
Na-Hydroxyl	0,15	0,105
Na-Salz der kondensierten Alkylarphthalinsulfonsäure	0,15	.
Dextrose	1,0	1,0
Perrosulfat	0,01	0,01
Wasser, einschließlich des Wassers im Polybutadien-Inter	100,0	100,0

009825/1888

BAD ORIGINAL

1810993

Die Mischung X wurde in einen Glasreaktor gegossen, der dicht verschlossen und 6 Stunden in einem auf 65 bis 85 °C gehaltenen Wasserbad geschüttelt wurde. Nach dieser Zeit war die Umsetzung im wesentlichen beendet. Das gebildete Copolymerisat wurde wie folgt isoliert: Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Salzlösung und Schwefelsäure koaguliert, auf 95 °C erhitzt, um eine teilweise Granulierung des koagulierten Produktes zu bewirken und dadurch das nachfolgende Filtrieren und Waschen zu erleichtern, filtriert, gewaschen und zur Gewichtskonstanz bei 110 °C getrocknet.

Das Gemisch Y wurde in einen druckdichten Reaktor gebracht. Der Reaktor wurde in ein Wasserbad gestellt, auf 60 °C erwärmt und diese Temperatur unter autogenem Druck 85 Minuten lang gehalten. Nach dieser Zeit war die Umsetzung im wesentlichen beendet.

Das Pfropfcopolymerisat Y wurde wie folgt isoliert: Der fertige Latex wurde durch verdünnte Salzlösung und Schwefelsäure koaguliert, auf 95 °C erhitzt, um eine teilweise Granulierung des koagulierten Produktes zu bewirken, filtriert, gewaschen und bei 110 °C auf Gewichtskonstanz getrocknet.

- 9 -

Bestimmte physikalisch Eigenschaften der so hergestellten Pfropfcopolymerisate bringt die nachstehende Tabelle:

- 10 -

10

Pfropfcopolymerisat	X	Y
Reißfestigkeit (kg/cm ² bei 23 °C)	32,2	203
Zugdehnung (%)	70	50
Formbeständigkeit Temperatur °C, 12,7 x 12,7 x 127 mm Stab		
4,62 kg/cm ²	100	84
Formbeständigkeit °C, 12,7 x 12,7 x 127 mm Stab		
18,5 kg/cm ²	89	71
Rockwell-Härte R	87	
Shore-Härte D		64

- 11 -

Copolymerisat-Komponente:

Die Copolymerisate, die zur Herstellung der Mischungen dieser Erfindung verwendet werden, werden durch Copolymerisation von Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril, Acrylsäureestern oder substituierten Acrylsäure-n mit einem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff hergestellt. Vorzugsweise wird Acrylnitril mit α -Methylstyrol copolymerisiert. Besonders geeignete Copolymerisate für die erfindungsgemäßen Blends werden erhalten, wenn das α -Methylstyrol eine kleine Menge Styrol enthält.

Der Anteil an Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril, Acrylsäureester oder substituiertem Acrylsäure beträgt vorzugsweise etwa 10 bis 40 Gew.-% der Gesamtmischung. Der α -Methylstyrolanteil beträgt dementsprechend etwa 90 bis 60 Gew.-% der Reaktionsmischung und kann, wie vorstehend erwähnt, aus α -Methylstyrol allein oder vorzugsweise aus einer Mischung von 50 bis 100 % α -Methylstyrol und 50 bis 0 % Styrol^{be-}stehen.

Zum besseren Verständnis wird nachfolgend die Herstellung eines Copolymerisates, das zur Verwendung in den neuen Blends dieser Erfindung geeignet ist, beschrieben:

BEISPIEL

Copolymerisate von α -Methylstyrol und Acrylnitril und Terpolymerisate von α -Methylstyrol, Styrol und Acrylnitril können nach der nachstehend aufgeführten Rezeptur und nach der beschriebenen Arbeitsweise hergestellt werden.

Während die Verhältnisse von α -Methylstyrol, Styrol und Acrylnitril in den verschiedenen Rezepten unterschiedlich sind, sind die übrigen Komponenten in beiden Rezepturen, sowohl nach Art als auch nach Menge gleich.

13

Polymerisat	A	B	C	D	E	F
<p>α-Methylstyrol -----</p> <p>Styrol -----</p> <p>Acrylnitril -----</p> <p>Hitzeverformungs- temperatur °C</p> <p>(Bewertung A) -----</p>	<p>70</p> <p>0</p> <p>30</p> <p>100</p>	<p>50</p> <p>7</p> <p>33</p> <p>---</p>	<p>50</p> <p>10</p> <p>30</p> <p>113,5</p>	<p>50</p> <p>20</p> <p>30</p> <p>100</p>	<p>50</p> <p>30</p> <p>20</p> <p>97,5</p>	<p>40</p> <p>40</p> <p>20</p> <p>92,5</p>
<p>Kaliumpersulfat</p> <p>NaOH</p> <p>Dresinate 731</p> <p>(Bewertung B)</p> <p>Wasser</p>	<p>0,25</p> <p>0,1</p> <p>0,0</p> <p>100,0</p>					

- 14 -

Bemerkung A: Ein preßgeformter Stab einer Breite von 2,54 cm, einer Länge von 10,1 cm und einer Dicke von $1,14$ 1,04/mm wurde zur Bestimmung der Hitzeverformungstemperatur als Prüfling verwendet. Der Prüfstab wurde genau zentriert auf zwei Stützen aufgelegt, zwischen denen er eine Brücke bildete. Messerkanten, die diese Stützen bildeten, waren 3,175 mm voneinander entfernt. Ein 30 g-Gewicht wurde auf die Mitte des so gehaltenen Stabes aufgesetzt. Das Ganze wurde in einen Luftofen gebracht und dieser elektrisch so beheizt, daß die Temperatur der Luft in der Minute um 1°C stieg. Die Temperatur, bei der der Stab von den Stützen fiel, wurde als Hitzeverformungstemperatur des Polymerisatgemisches angesehen.

Bemerkung B: Dresinate 731 ist das Natriumsalz von hydriertem disproportioniertem Colophonium.

Das präparative Verfahren, nach dem das Copolymerisat B (ein Terpolymerisat) hergestellt worden ist, und das nachstehend beschrieben wird, dient als Beispiel für die Herstellung aller Copolymerisat- und Terpolymerisat-Komponenten für die Herstellung der Blends gemäß der Erfindung.

Die monomeren Reaktanten (α -Methylstyrol, Styrol und

Acrylnitril) wurde in Wasser, das eine kl in M ng Natriumhydroxyd und Dresinate 731 (Natriumsalz von hydriertem, disproportioniertem Colophonium als Emulgator) /^{enthielt,} emulgiert. Kaliumpersulfat wurde dann als Katalysator zugesetzt, das Reaktionsgefäß dicht verschlossen und in ein 80 bis 85 °C warmes Wasserbad gestellt. Das Reaktionsgefäß wurde in dem Wasserbad bei der angegebenen Temperatur geschüttelt, bis die Reaktion zu etwa 90 % abgelaufen war. Dann wurde das Gefäß aus dem Wasserbad herausgenommen, geöffnet und weitere 0,125 Gewichtsteile Kaliumpersulfat zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde wieder dicht verschlossen und in das auf die oben angegebene Temperatur beheizte Wasserbad gestellt und darin so lange geschüttelt, bis die Polymerisationsreaktion im wesentlichen vollständig abgelaufen war. Bei der Herstellung des Terpolymerisates dieses Beispiels betrug die Gesamtreaktionszeit 5 Stunden. Bei der Herstellung des Polymerisates B betrug die Ausbeute an Terpolymerisat 98,8 % der Theorie. In vielen Fällen wurde der Polymerisatlatex, so wie er bei diesem Verfahren anfiel, in der nachfolgenden Mischstufe eingesetzt. Wenn jedoch gewünscht, kann das gebildete Polymerisat auch isoliert werden, indem der Polymerisatlatex durch Behandlung mit der Lösung eines Elektrolyts, wie verdünnter Salzlösung oder verdünnter Schwefelsäure, koaguliert werden. Die resultierende koagulierte Mischung wird vorzugs-

weise auf 95 °C erhitzt, so daß sich das Koagulat zusammenballt, was das nachfolgende Filtrieren und Waschen erleichtert. Das Koagulat wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Gewichtskonstanz bei 110 °C getrocknet.

Es ist darauf hinzuweisen, daß mit Ausnahme des Polymerisats A alle Polymerisate mit einem α -Methylstyrol hergestellt wurden, das kleine Mengen Styrol enthielt. Im Gegensatz zu α -Methylstyrol verläuft die Emulsionspolymerisation von Styrol sehr viel schneller. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Styrol beschleunigt die Emulsionspolymerisation von α -Methylstyrol außerordentlich. Demgemäß ist es vorteilhaft, eine Styrol- α -Methylstyrol-Mischung einzusetzen, um die Emulsionspolymerisation zu beschleunigen. Vorzugsweise enthält das binäre Styrol- α -Methylstyrol-Gemisch etwa 5 bis 15 % Styrol.

Das Polycarbonat:

Die bevorzugten Polycarbonate der vorliegenden Erfindung werden durch Umsetzung von Di-(mono-hydroxyphenyl)-substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Phosgen in bekannter Weise hergestellt. Zum Beispiel sind in der britischen Patentschrift 772 627 geeignete Beispiele für Di-(mono-hydroxyphenyl)-substituierte

aliphatische Kohlenwasserstoffe und Verfahren zur Überführung dieser Verbindungen in Polycarbonate beschrieben. Ein typisches Polycarbonat zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist das Polycarbonat von 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, das folgende Eigenschaften hat:

18

Kerbschlagzähigkeit nach Izod cm kg/cm Kerbe, 3,175 mm Kerbtiefe	80,512
Reißfestigkeit (kg/cm ² und 23 °C)	618
Dehnung (%)	60
Rockwell-Härte	125
Schmelzindex bei 210 °C	.3A1
Formbeständigkeit °C, 12,7 x 12,7 x 127 mm Stab	
4,62 kg / cm ²	144
Formbeständigkeit °C, 12,7 x 12,7 x 127 mm Stab	
18,5 kg / cm ²	134

- 19 -

¹Bestimmt nach einem abgewandelten Verfahren der A.S.T.M.-Methode D-1238-52T. Dieses Verfahren wurde ursprünglich zur Bestimmung des Schmelzindices von Polyäthylen entwickelt. Bei dieser Methode wird das Gewicht in g von Polyäthylen bestimmt, das während einer Zeit von 3 Minuten durch eine Standardöffnung, die sich im Boden des Polymerisat-Behälters befindet, hindurchläuft, wobei das Polymerisat auf eine bestimmte Temperatur und unter einem bestimmten Druck gehalten wird. Diese Bestimmung ist so angepaßt, daß sie das Gewicht des Polymerisats in g angibt, welches innerhalb von 10 Minuten austritt; diese Zahl ist dann der Schmelzindex des Polyäthylens.

Da die Thermoplastizität der Gemische, mit denen diese Erfindung sich befaßt, von einer anderen Größenordnung ist als die Thermoplastizität des Polyäthylens, wurden beträchtliche Änderungen an den Standardbedingungen und Dimensionen, wie sie in der ASTM-Methode D-1238 wiedergegeben sind, vorgenommen, damit diese Methode auch auf die Blends der vorliegenden Erfindung angewandt werden konnte. Diese Modifikationen umfassen Änderung in der Größe der Durchtrittsöffnung, des angewandten Druckes, der auf den Thermoplast im Behälter ausgeübt wird, der Temperatur des im Behälter befindlichen Thermoplasts und dergleichen.

In dieser Beschreibung bedeuten die Schmelzindices das Gewicht in g des Polymerisatgemisches, das in 1 Minute durch eine Öffnung eines Durchmessers von 3,17 mm und einer Länge von 8,00 mm aus einem Behälter eines Durchmessers von 9,47 mm austritt, wobei das Polymerisat in dem Behälter auf einer Temperatur von 210 °C und unter einem Druck, der von einem 5664 g-Gewicht erzeugt wird, gehalten wird. So bedeutet der Schmelzindex von .3A1, daß 0,3 g Polymerisat durch die Öffnung in 1 Minute unter den angegebenen Bedingungen hindurchtritt. In gleicher Weise besagt ein Schmelzindex von 0,1A3, dass 0,1 g Polymerisat durch die Öffnung innerhalb von 3 Minuten unter den angegebenen Bedingungen hindurchtritt.

Das oben mit Y bezeichnete Pfropfpolymerisat wurde mit dem Copolymerisat B und einem Polycarbonat, das unter dem Warenzeichennamen LEXAN von der General Electric Company in den Handel gebracht wird, gemischt. Das Polycarbonat ist ein 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, hergestellt durch Umsetzung von Bisphenol-A mit Phosgen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Bestandteile der verschiedenen Blends in Gewichtsteilen angegeben.

Material	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Copolymerisat B	80	70	60	50	40	30	20	10	70	60	50	40	30	20
Pfropfcopolymerisat Y	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20	20
Polycarbonat LEXAN*	10	20	30	40	50	60	70	80	10	20	30	40	50	60
Äthylen-Oxyd-Polypropylen-glykol (Gleitmittel)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zugfestigkeit ASTM D638-61T	621	644	625	625	611	590	590	675	535	555	555	535	535	527
Dehnung (%)	25	30	104	80	130	126	80	170	30	25	20	20	20	55
Zug-Modul ($\times 10^5$)	4,4	4,2	4,3	3,8	3,9	3,4	3,6	3,3	3,9	4,0	3,8	3,5	3,4	3,3
Kerbschlag-zähigkeit nach Izod D-256-56 (cm kg/cm) Methode C	3,808	9,248	21,76	45,152	57,32	68,54	85,95	88,22	9,792	29,92	40,26	48,42	48,96	64,19

1810993

-- (Fortsetzung)

Schmelz- index bei 232 °C	.7	.7	.8	.8	.7	.7	.7	.8	.9	.5	.5	.5	.5	.6	.8	.8
Härte- Skala R	117	118	116	118	118	118	118	118	118	114	114	114	115	115	115	114
L	96	96	95	96	96	95	97	95	95	98	88	88	88	88	88	87
Hitzever- formungs- temp., ge- tempert bei 1,12 kg/cm ²	120,00	122,78	126,11	129,44	132,20	132,78	137,33	135,00	121,11	120,56	121,67	123,89	128,89	128,98		
Hitzever- formungs- temp., un- getempert bei 18,5 kg/cm ²	106,11	108,89	110,00	108,33	113,89	113,89	118,89	121,11	106,67	103,89	106,67	105,56	107,78	110,00		
Hitzever- formungs- temp., ge- tempert bei 18,5 kg/cm ² **	116,11	117,22	119,44	120,00	117,78	122,22	128,89	131,11	112,78	116,11	116,11	115,00	117,78	122,22		

1810993

* Warenzeichen von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-polycarbonat der

General Electric Company

** Getempert wurde, indem das Muster in einem Luftumwälzofen unter einer gegebenen Belastung bei seiner Streckgrenztemperatur belassen wurde.

Material	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Copoly- merisat B	10	60	50	40	30	20	10	50	40	30	20	10	40
Pfropfco- polymeri- sat Y	20	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40	40	50
Polycarbo- nat LEXAN*	70	10	20	30	40	50	60	10	20	30	40	50	10
Äthylen- Oxyd-Poly- propylen- glykol (Gleitmit- tel)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zugfestig- keit ASTM D638-61T	513	485	474	483	474	455	497	455	448	434	420	399	406
Dehnung (%)	45	35	20	40	100	105	130	50	15	10	20	20	100
Zug-Modul (x 10 ⁵)	3,2	3,5	3,3	3,2	3,1	2,9	2,9	3,2	3,2	2,9	2,7	2,6	2,9
Kerbschlag- zähigkeit nach Izod D-256-56 (cm kg/cm) Methode C	58,75	29,92	31,01	54,4	58,75	59,84	71,26	43,52	43,52	41,84	51,68	50,05	39,71

1810993

~~24~~ - (Fortsetzung)

Material	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Schmelz- index bei 232 °C	0,9	.4A ₁	.4A ₁	.5A ₁	.5A ₁	.6A ₁	.6A ₁	.9A ₃	.9A ₃	1.2A ₃	1.1A ₃	.4A ₁	.3A ₃
Härte- skala R	112	108	108	108	109	109	111	103	102	103	103	102	97
L	84						79						
Hitzever- formungs- temp., ge- tempert bei 1,12	131,00	116,11	118,89	120,56	122,78	128,89	128,89	118,89	118,33	120,56	121,11	123,89	117,22
kg/cm ²													
Hitzever- formungs- temp., un- getempert bei 18,5	110,00	101,67	99,44	101,67	105,00	107,78	110,00	101,67	100,00	103,33	97,78	96,11	100,00
kg/cm ²													
Hitzever- formungs- temp., ge- tempert bei 18,5	123,89	111,67	111,11	113,89	117,78	112,22	118,89	110,56	110,56	111,67	110,00	110,00	106,67
kg/cm ² **													

* Warenzeichen von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-polycarbonat der General Electric Company

** Getempert wurde, indem das Muster in einem Luftumwälzofen unter einer gegebenen Belastung bei seiner Streckgrenztemperatur belassen wurde.

Wie man sieht, gibt die Tabelle eine Mischung wieder, in welcher die Pffropfpolymerisatkomponente etwa 10 bis 50 Gew.-%, die Copolymerisatkomponente etwa 80 bis 10 Gew.-% und die Polycarbonatkomponente etwa 10 bis 80 Gew.-% der Gesamtmischung ausmachen.

Das Pffropfpolymerisat wurde hergestellt aus 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das ganze Pffropfpolymerisat, aus einer Mischung eines Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluolen, α -Methylvinyltoluolen, und einem Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Estern und Nitrilen der Acrylsäure und substituierten Acrylsäuren (z. B. Acrylnitril oder Methylmethacrylat), die in Gegenwart von etwa 10 bis etwa ⁶⁰/Gew.-% eines bereits polymerisierten Diens polymerisiert wurde. Das Monomere vom Typ des Acrylnitrils ist vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, das Monomere vom Typ des Styrols vorzugsweise in einer Menge von 25 bis 90 Gew.-% im fertigen Pffropfpolymerisat anwesend. In den Beispielen war das Dienpolymerisat ein Butadien-Homopolymerisat, es können aber auch Copolymerisate, wie Butadien-Styrol, Butadien-Acrylnitril und dergleichen verwendet werden.

Das in den Beispielen verwendete Copolymerisat war ein Terpolymerisat. Das Copolymerisat enthält normalerweise etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% eines Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril, Acrylsäureestern und substituierten Acrylsäureestern; in den Beispielen war es Acrylnitril, copolymerisiert mit etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% eines monovinylaromatischen Kohlenwasserstoffes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus *o*-Methylstyrol und Styrol. In den Beispielen bestand das verwendete Copolymerisat aus etwa 60 Gew.-% *o*-Methylstyrol mit 7 Gew.-% Styrol und 33 Gew.-% Acrylnitril.

Das Polycarbonat war, wie angegeben, hergestellt durch Umsetzung von Bisphenol-A mit Phosgen; es wird chemisch bezeichnet als Polycarbonat von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan. Während das Polycarbonat des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans in den besonderen Beispielen verwendet wurde, können Polycarbonate, die durch Umsetzung anderer Diphenole mit Phosgen erhalten werden, ebenfalls eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, daß die Diphenole Hydroxyphenylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom wie den Kohlenwasserstoffrest tragen. Geeignete Polycarbonate können aus folgenden Diphenolen hergestellt werden: Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan,

3,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexen, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-hexan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 2,2-Bis-(2,6-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(2,6-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Der Polybutadienlatex, der in den Beispielen in der Ppropfpolymerisatkomponente verwendet wurde, kann ganz oder teilweise durch andere Latices polymerisierter Diolefine mit konjugierter Doppelbindung ersetzt werden. Bei der Herstellung solcher Latices kann das Butadien ganz oder teilweise durch folgende Diolefine ersetzt werden: Isopren, Pentadien-1,3, Methyl-1,3-Pentadiene, Dimethyl-Butadien-1,3, die 1,3- und 2,4-Hexadiene und dergleichen, einschließlich Mischungen eines oder mehrerer Diolefine mit konjugierter Doppelbindung, einschließlich Butadien-1,3. Wie weiter vorn angegeben, kann die Hauptkette des Ppropfcopolymerisates ein Copolymerisat sein, worin die vorstehenden Diene mit einem monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, α -Methylvinyltoluolen, Nitrilen oder Estern der Acrylsäure oder substituierten Acrylsäuren oder Mischungen davon und dergleichen copolymerisiert werden.

Die monovinyларomatischen Kohlenwasserstoff, die sowohl für das Pfropfpolymerisat als auch für das Copolymerisat verwendet werden, ist beispielsweise Styrol, aber auch andere monovinyларomatische Kohlenwasserstoffe können verwendet werden, vorzugsweise wird *o*-Methylstyrol oder Styrol eingesetzt. Auch für Acrylnitril können andere Monomere eingesetzt werden, wie Methacrylnitril und Äthacrylnitril, Acrylsäureester, wie Methylmethacrylat, Äthylacrylat, usw.

Die Mischungen dieser Erfindung werden allgemein dort verwendet, wo hohe Schlagfestigkeit und hohe Hitzeverformungstemperaturen erforderlich sind; die Mischungen sind ganz besonders geeignet für die Herstellung von Formartikeln, die während ihres Einbaues Spannungen und dann während des Gebrauches Vibrationen, Schock, Stößen und dergleichen ausgesetzt sind. Die Blends dieser Erfindung sind ebenso geeignet für die Herstellung von kalandrierten harten Platten, Preßlingen, Rohren, Rohrfittings, Ventilen, Ventiltteilen und dergleichen. Die ungewöhnlich guten Eigenschaften dieser Mischungen gestatten, daß sie zu Gegenständen verarbeitet werden, welche ein oder mehrere richtungs-abhängige Übergänge in ihrer Gestalt zeigen. Die starren Gegenstände, die aus diesen Mischungen hergestellt werden können, können geschnitten, gebohrt, mit Gewinde versehen werden und

d rgleichen. Die ausg zeichnete Chemikalienbeständigkeit dieser Mischungen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen schädigende Einflüsse macht es möglich, sie zur Herstellung von Kunststoffleitungen und Rohren zum Transport korrodierend wirkender Strömungsmittel bei erhöhten Drücken und Temperaturen zu verwenden.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Blends dieser Erfindung in Verbindung mit bestimmten Details und Beispielen beschrieben wurden. Diese dienen jedoch nur zur Veranschaulichung der Erfindung, die Erfindung ist nicht darauf beschränkt.

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT: HAMBURG 36 · NEUER WALL 41

TEL. 36 74 28 UND 36 41 18

TELEGR. NEGEPATENT HAMBURG

Borg-Warner Corporation
200 South Michigan Avenue
CHICAGO, Illinois 60604 (USA)

MÜNCHEN 15 · MOZARTSTR. 23

TEL. 5380588

TELEGR. NEGEPATENT MÜNCHEN

HAMBURG, den 25. November 1968

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Thermoplastische Mischung (Blend), bestehend aus
(A) etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% eines Pfropfpoly-
merisats, erhalten durch Polymerisation von 40
bis 90 Gew.-% einer Mischung, bestehend aus
(1) mindestens einem monovinylaromatischen Kohlen-
wasserstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend
aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluolen und
 β -Methylvinyltoluolen und Mischungen davon und
(2) mindestens einem Monomeren, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, substituiertem
Acrylnitril und Acrylsäureestern in Gegenwart von
etwa 10 bis etwa 60 Gew.-% eines Homopolymerisates
eines Diens mit konjugierter Doppelbindung oder
eines Copolymerisates eines Diens mit konjugierter
Doppelbindung und einem Monomeren, ausgewählt aus
der Gruppe, bestehend aus monovinylaromatisch n
Kohlenwasserstoffen, Acrylsäureestern, Acrylnitril
und substituierten Acrylsäuren, (B) etwa 80 bis etwa

009825/1888

10 Gew.-% eines Copolymerisates, erhalten durch Copolymerisation von (1) etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% eines Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril und Acrylsäureestern mit (2) etwa 90 bis 60 Gew.-% monovinylaromatischem Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluolen, α -Methylvinyltoluolen und Mischungen davon und (3) etwa 10 bis etwa 80 Gew.-% Polycarbonat.

2. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der monovinylaromatische Kohlenwasserstoff etwa 25 bis 90 Gew.-%, und die Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, substituiertem Acrylnitril und Acrylsäureestern etwa 5 bis 30 Gew.-% des Ppropfpolymerisates ausmacht.
3. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat zu etwa 20 bis 30 Gew.-% aus Acrylnitril, zu 80 bis 60 Gew.-% aus α -Methylstyrol und zu 5 bis 10 Gew.-% aus Styrol besteht.
4. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat zu etwa 20 bis 30 Gew.-% aus Acrylnitril und zu etwa 80 bis 70 Gew.-% aus α -Methylstyrol besteht.

5. Thermoplastisch Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkette des Pfropfpolymerisates ein Polybutadienhomopolymerisat ist.
6. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkette des Pfropfpolymerisates ein Butadien-Styrol-Copolymerisat ist.
7. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfpolymerisat erhalten ist durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polybutadien, und das Copolymerisat erhalten ist durch Copolymerisieren von Acrylnitril mit α -Methylstyrol.
8. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfcopolymerisat durch Polymerisieren von 30 bis 70 Gew.-% Styrol und 5 bis 30 Gew.-% Acrylnitril in Gegenwart von 10 bis 60 Gew.-% Polybutadien, und das Copolymerisat durch Copolymerisation von 10 bis 40 Gew.-% Acrylnitril mit 80 bis 60 Gew.-% α -Methylstyrol und 5 bis 10 Gew.-% Styrol erhalten sind.
9. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Mischung enthaltene Polycarbonat durch Umsetzung von 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit Phosgen erhalten ist.

009825/1888

10. Therm plastisch Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Mischung enthalten Polycarbonat durch Umsetzung eines Diphenols, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-hydroxydiphenyl)-methan, 2,2-bis-(2,6-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan mit Phosgen erhalten ist.